

ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem, siedet zwischen 170 und 180°, bildet ein Mercurichloriddoppelsalz vom Schmp. 155°⁴⁾ und ein in langen gelben Nadeln kristallisierendes Pikrat vom Schmp. 155—156°⁵⁾, wodurch sie als *symm.*-Trimethyl-pyridin charakterisiert ist.

Basel, November 1909, Universitätslaboratorium I.

690. Hans Rupe und Sidonius Kessler: Der Einfluß negativer Gruppen auf die Bildung der Semicarbazone.

(Eingegangen am 29. November 1909.)

Anschließend an die vor kurzem¹⁾ mitgeteilten Untersuchungen über Semicarbazid-Semicarbazone mögen hier einige Versuche über den Einfluß negativer Gruppen auf die Bildung der Semicarbazone mitgeteilt werden. Wir verwandten dazu einerseits Bromderivate des Mesityloxyds, andererseits einige Isonitroso-Ketone.

Bromwasserstoff-mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

In Mesityloxyd, das sich in einem tarierten Kolben befindet, leitet man unter guter Kühlung (am besten mit Kohlensäure-Äther-Gemisch) so lange trocknes Bromwasserstoffgas ein, bis die theoretische Menge davon aufgenommen worden ist, es entweichen dann Bromwasserstoffdämpfe. Nachdem man eine halbe Stunde einen Strom trockner Luft hindurchgesaugt hat, unterwirft man das Produkt sogleich der Destillation unter vermindertem Druck. Man verwendet dazu am besten einen Claisen-Kolben, dessen Ansatzrohr mit Glasperlen gefüllt ist. Nach einem geringen Vorlauf destilliert das Bromderivat unter 11 mm Druck bei 52—53° über; im Kolben bleibt ein dunkler Rückstand, der bei höheren Temperaturen unkonstant überging. Zur Analyse wurde ein viermal destilliertes Material benutzt; wie man sieht, ist es immer noch nicht ganz rein, vermutlich enthält es kleine Mengen von Mesityloxyd.

0.1802 g Sbst.: 0.1864 g AgBr. — 0.1596 g Sbst.: 0.1650 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OBr}$. Ber. Br 44.67. Gef. Br 44.02, 43.99.

Bromwasserstoff-mesityloxyd ist frisch bereitet ein farbloses, klares Öl; beim Stehen, auch unter Luftabschluß, färbt es sich bald dunkel und verharzt schon nach 2 Tagen zu einem dunklen Sirup. Unter gewöhnlichem Druck läßt es sich nicht ohne starke Zersetzung destillieren, ebenso wird es beim Destillieren mit Wasserdampf zersetzt.

⁴⁾ J. Mohler, diese Berichte **21**, 1011 [1888]. ⁵⁾ loc. cit. S. 1014.

¹⁾ Rupe und Kessler, diese Berichte **42**, 4503 [1909].

Bromwasserstoffmesityloxyd-semicarbazon,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot\text{CH}_3$
 $\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$

30 g Semicarbazidchlorhydrat und 30 g Kaliumacetat wurden in 130 ccm Wasser gelöst und mit 50 g Bromwasserstoff-mesityloxyd sowie 150 ccm Methylalkohol versetzt. Die klare Lösung erstarrte nach 24-stündigem Stehen in Eis zu einem Brei von farblosen Nadeln, die abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurden. Man krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff und erhält feine, weiße Nadeln, die unter starker Zersetzung bei 113° schmelzen.

0.1894 g Sbst.: 0.1494 g AgBr. — 0.1484 g Sbst.: 24.0 ccm N (15° , 724 mm).

C: $\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br}$. Ber. N 17.80, Br 33.89.
 Gef. » 17.92, » 33.58.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, sehr leicht löslich dagegen in den Alkoholen und in Essigäther, etwas schwerer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Ganz rein und trocken hält sie sich längere Zeit, an feuchter Luft zerfließt sie bald unter Abgabe von Bromwasserstoff.

Ein zweites Mol. Semicarbazid reagiert nicht mit diesem Semicarbazon; bei der Einwirkung in der Kälte wird das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen, in der Wärme aber wird Bromwasserstoff abgespalten. Ebenso gelang es nicht, aus dem Semicarbazon unter Bromwasserstoff-Abspaltung einen stickstoffhaltigen Fünfring darzustellen. Bei allen diesen Versuchen entstand immer nur Mesityloxyd-monosemicarbazon.

Einwirkung von Semicarbazid auf Mesityloxyd-dibromid.

Claisen¹⁾, sowie Pauly und Lieck²⁾ gelangten zum Dibromid des Mesityloxyds, indem sie Brom in eine Schwefelkohlenstofflösung des Ketons eintrugen. Wir zogen es vor, folgendermaßen zu arbeiten: Ein Strom trockner reiner Kohlensäure wird durch eine etwas erwärmte Waschflasche mit Brom geleitet und gelangt dann in Mesityloxyd, das sich in einem tarierten Kolben befindet, der durch feste Kohlensäure und Äther gekühlt wird. Sobald die nötige Gewichtszunahme erreicht ist, wird mit Wasserdampf destilliert, die Temperatur darf aber 70° nicht übersteigen. Das farblose Öl wird abgehoben und mit Bromcalcium getrocknet; 30 g Mesityloxyd geben 70 g Dibromid. Eine Reinigung durch Destillation unter vermindertem Druck ist nicht durchführbar.

¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. **180**, 11.

²⁾ Pauly und Lieck, diese Berichte **33**, 500 [1900].

Enie alkoholische Lösung des Dibromids färbt sich beim Versetzen mit einer Lösung von Semicarbazidsalz und Kaliumacetat dunkelrot. Nach mehreren Tagen scheiden sich sehr geringe Mengen eines Körpers ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, mikroskopisch feine, atlasglänzende, hellgelbe Nadelchen bildet vom Schmp. 290—295°. Der Körper ist bromhaltig, seine geringe Menge erlaubte nur die Ausführung einer Stickstoffbestimmung.

0.1060 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 738 mm).

$C_7H_{13}ON_3Br_2$. Ber. N 13.3. Gef. N 12.8.

Die Verbindung kann also das Semicarbazon des Mesityloxyd-dibromides sein: $(CH_3)_2CBr.CHBr.C(N.NH.CO.NH_2).CH_3$.

Semicarbazid und Monobrom-mesityloxyd.

Monobrom-mesityloxyd wurde nach Pauly und Lieck¹⁾ dargestellt. Die Angaben der beiden Autoren über diesen Körper können wir vollkommen bestätigen. Selbst nach wochenlangem Stehen scheidet sich aus einer Lösung dieses Bromides mit Semicarbazid (Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in Alkohol und Wasser) nichts aus, das gebromte Keton kann unverändert mit Wasser ausgefällt werden.

Der Einfluß der negativen Gruppen auf die Semicarbazon-Bildung tritt aus diesen Versuchen deutlich hervor:

$(CH_3)_2CBr.CH_2.CO.CH_3$ = leichte Bildung eines Semicarbazons

$(CH_3)_2CBr.CHBr.CO.CH_3$ = schwierige » » »

$(CH_3)_2C:CHBr.CO.CH_3$ = kein Semicarbazon.

An eine sterische Hinderung ist hier nicht zu denken, es liegt vielmehr das vor, was der eine²⁾ von uns einst als »chemische Hinderung« bezeichnete: die reaktionshemmende Wirkung negativer Reste, die ja schon so oft beobachtet wurde³⁾. Die Kombination :C:CHBr ist hier die negativste.

Isonitroso-Ketone und Semicarbazid.

Semicarbazid reagiert leicht mit aliphatischen Isonitroso-Ketonen unter Bildung von Semicarbazonen. Die Isonitroso-gruppe allein ist also nicht genügend »negativ«, um die Reaktion zu verhindern.

¹⁾ Pauly und Lieck, l. c. 501.

²⁾ Rupe und Metz, diese Berichte **36**, 1092 [1903].

³⁾ Vergl. auch Henrich, Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, Braunschweig 1908. Man vergleiche auch die interessanten Ausführungen von Staudinger, diese Berichte **42**, 4251 [1909].

Isonitrosoaceton-semicarbazon,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$.

24 g Isonitrosoaceton werden in konzentrierter wäßriger Lösung mit 30 g Semicarbazidchlorhydrat und 30 g Kaliumacetat zusammengebracht. Die Lösung erwärmt sich nach einiger Zeit beim Umschütteln und erstarrt zu einem Brei von Krystallen. Der Körper ist sogleich rein.

0.0820 g Subst.: 28.2 ccm N (15°, 736 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 38.90. Gef. N 38.79.

Der Körper bildet feine, weiße, spitze Nadeln, die bei 218° unter Aufschäumen schmelzen.

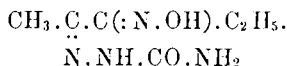
Acetylderivat. Man löst die Verbindung in warmem Essigsäureanhydrid, beim Erkalten tritt sogleich Abscheidung des Acetylderivates ein. Aus dem Filtrat kann mit Äther noch mehr ausgefällt werden.

0.0776 g Subst.: 20.8 ccm N (17°, 736 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 30.10. Gef. N 29.97.

Kochen mit Sodalösung verseift unter Rückbildung des Semicarbazons.

Semicarbazon des Isonitroso-methylpropylketons,



Wurde wie das Acetonderivat dargestellt, mit dem Unterschiede, daß Alkohol bis zur Lösung zugefügt wurde. Nach 24 Stunden wird abgesaugt. Ausbeute quantitativ. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Weißes Krystallpulver, unter dem Mikroskop rautenförmige Täfelchen. Schmp. 228°.

0.1068 g Subst.: 30.6 ccm (15°, 746 mm). — 0.0874 g Subst.: 26.3 ccm N (20.5°, 732 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 32.56. Gef. N 32.77, 32.83.

Der Körper ist schwer löslich in Ligroin und in Wasser, in den organischen Lösungsmitteln sonst leicht löslich. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion gibt er nicht.

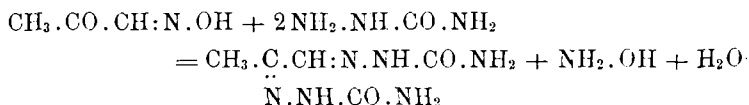
Acetylverbindung. Man löst in warmem Essigsäureanhydrid, läßt erkalten und fällt mit Wasser. Weißes Krystallpulver, unter dem Mikroskop lange schmale Prismen. Schmp. 207°.

0.0914 g Subst.: 21.3 ccm N (19°, 746 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 26.17. Gef. N 26.14.

Läßt man 2 Mol.-Gew. salzsaures Semicarbazid in heißer wäßrig-alkoholischer Lösung auf aliphatische Isonitrosoketone einwirken, so erfolgt neben der Bildung des Semicarbazons noch die Verdrängung

des Isonitrosoestes als Hydroxylamin, und man erhält Bisemicarbazone:



Brenztraubensäurealdehyd-Bisemicarbazon.

Diese Bisemicarbazone zeichnen sich durch bedeutende Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aus.

Benztraubensäurealdehyd-Bisemicarbazon.

Zu einer kochenden Lösung von 15 g Semicarbazidchlorhydrat in 50-prozentigem Alkohol fügt man allmählich 5 g in wenig Wasser gelöstes Isonitrosoaceton. Die Flüssigkeit färbt sich rot, es tritt eine gelbliche Ausscheidung ein. Man saugt nach dem Erkalten ab und wäscht aus. Ausbeute 7.7 g. Man krystallisiert den Körper am besten aus kochender, konzentrierter Ameisensäure um. Feine, glanzlose Nadelchen; sie schmelzen unter Aufschäumen bei 254—255°.

0.0776 g Sbst.: 30.35 ccm N (13°, 743 mm). — 0.0782 g Sbst.: 30.80 ccm N (13°, 741 mm).

$\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2 \text{N}_6$. Ber. N 45.16. Gef. N 44.96, 45.16.

Acetylpropionyl-Bisemicarbazon, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Der Körper wird aus Isonitroso-methylpropylketon genau so wie das Acetonderivat dargestellt. Man krystallisiert aus Ameisensäure um und erhält sehr kleine Nadeln, deren Schmp. bei 250° liegt.

0.1101 g Sbst.: 0.1574 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.0812 g Sbst.: 27.9 ccm N (12.5°, 730 mm). — 0.0790 g Sbst.: 27.2 ccm N (11.5°, 731 mm).

$\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2 \text{N}_6$. Ber. C 39.2, H 6.5, N 39.25.

Gef. » 39.0, » 6.4, » 38.88, 39.18.

Versuche, unter Anwendung von nur wenig Semicarbazidsalz, die Isonitrosogruppe allein abzuspalten, um zu einem Monosemicarbazon zu gelangen, führten unter allen Umständen zum Disemicarbazon. Es wurden ferner Versuche angestellt, zwischen der Isonitrosogruppe der Isonitrosomicarbazone und dem Imidwasserstoff des Semicarbazidrestes einen Ringschluß unter Wasserabspaltung herbeizuführen. Allein diese Versuche blieben ebenso ergebnislos wie diejenigen, welche die Bildung von Tetrazonen durch Oxydation der Bisemicarbazone bezwecken sollten.

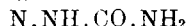
Aromatische Isonitrosoketone und Semicarbazid.

Rupe und Schlochoff¹⁾, sowie Rupe und Hinterlach²⁾ haben schon gezeigt, daß ungesättigte Ketone keine Semicarbazid-Semicarbazone zu liefern imstande sind, sobald ein Phenylrest sich in der Kette befindet.

Ebenso reagieren die Isonitrosoketone der aromatischen Reihe entweder gar nicht oder nur sehr schwierig mit Semicarbazid.

Isonitroso-acetophenon gibt unter keinen Umständen, wie man auch die Versuchsbedingungen wählt, ein Semicarbazon.

Isonitroso-benzalacetone, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2N.OH$, liefert, wenn man es mehrere Wochen mit Semicarbazid und Kaliumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung stehen läßt, eine kleine Menge eines neuen Körpers, der aus Alkohol umkrystallisiert weiße, winzige Nadelchen bildet vom Schmp. 197° (Zersetzung). Wie die Analyse zeigt, liegt hier vermutlich das gesuchte Semicarbazon vor: $C_6H_5.CH:CH:C.CH:N.OH$.



0.1055 g Sbst.: 23.6 ccm N (15°, 738 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 25.68. Gef. N 25.21.

Die Bildung eines Bisemicarbazons unter Verdrängung der Isonitrosogruppe konnte nicht erreicht werden. Es liegt nahe, diese Reaktion der Verdrängung der Isonitrosogruppe noch auf andere Verbindungen auszudehnen (Hydroxamsäuren, Amidoxine usw., ferner auf Nitrosochloride, Nitrosite, Methazonsäure u. dgl.); solche Versuche sind jetzt im Gange.

Basel, Universitätslaboratorium II.

**691. Augustin Bistrzycki und August Landtwing:
Das Verhalten der Chloride einiger höheren Fettsäuren beim Erhitzen.**

(Eingegangen am 2. Dezember 1909.)

Vor kurzem haben wir gezeigt³⁾, daß die Chloride einiger tertiären Säuren beim Erhitzen quantitativ Kohlenoxyd abgeben, während ein sekundäres Acylchlorid, das Diphenylacetylchlorid, nur die Hälfte der berechneten Menge Kohlenoxyd abspaltet und das Chlorid einer

¹⁾ Rupe und Schlochoff, diese Berichte **36**, 4377 [1903].

²⁾ Rupe und Hinterlach, diese Berichte **40**, 4764 [1907].

³⁾ Diese Berichte **41**, 686 [1908]; vergl. auch Schmidlin und Hodgson, ebenda S. 439 und 443.